

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИОНОМЕРОВ ПОЛИУРЕТАНА
С ЛИГНИНОМ БИОМОДИФИЦИРУЕМОГО ЛЬНЯНОГО ВОЛОКНА:
РАЗМЕРНЫЕ ПАРАМЕТРЫ И ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ РЕАГЕНТОВ**

С.В. Алеева, С.Е. Шипова, Ю.А. Шаммут, С.А. Кокшаров

Светлана Владимировна Алеева (ORCID 0000-0003-4443-8293)*, Светлана Евгеньевна Шипова (ORCID 0000-0002-1893-4456)

Кафедра материаловедения, товароведения, сертификации и метрологии, Ивановский государственный политехнический университет, пр. Шереметевский, 21, Иваново, Российская Федерация, 153000
E-mail: svetlana19750710@gmail.com*, sveta.aladina@mail.ru

Юлия Анатольевна Шаммут (ORCID 0000-0002-4308-5177), Сергей Александрович Кокшаров (ORCID 0000-0002-6944-1459)

НОЦ «Центр компетенций текстильной и легкой промышленности», Ивановский государственный политехнический университет, пр. Шереметевский, 21, Иваново, Российская Федерация, 153000
E-mail: shammut@yandex.ru, koksharov_do@mail.ru

В данной работе представлено исследование, посвященное оценке возможности преобразования капиллярной системы льняного волокна с помощью лигнина, трансформируемого в условиях ферментативной модификации волокнистого материала, и полиуретановых дисперсий Аквапол 11 и Аквапол 12 с целью формирования 3d межфазного слоя с внедрением крафт-сополимера в поровую структуру волокна. Предлагаемая для биомодификации волокна полиферментная композиция обеспечивает деградацию углеводных соединений с использованием редуцирующих свойств сахаров для разрушения сетчатых структур лигнина, дислоцированных в межволоконном матриксе лубяных пучков. Размеры частиц экстрагированного диоксан-лигнина и применяемых полиуретановых дисперсий были проанализированы методом динамического рассеяния света. Динамика превращений лигнина оценена при варьировании длительности обработки от 15 до 30 мин. Результаты демонстрируют перевод микрометровых фракций полимера в нанодисперсное состояние, обеспечивающее внедрение нанолigniна в поровые пространства льняного волокна. Анализ фракционного состава препаратов Аквапол 11 и Аквапол 12 показал, что 41% и 85% частиц соответственно способны диффундировать в поры набухшего льняного волокна. Оценка термического поведения бикомпонентных систем методом дифференциальной сканирующей калориметрии позволила определить температурные параметры взаимодействия лигнина и полиуретана. Эффективность протекания сополимеризации в структуре волокна оценена по изменению упруго-деформационных свойств высоколигнифицированной льняной ткани. Образование сополимера способствует увеличению длины мостиков, сшивающих макромолекулы целлюлозы. Комплексная обработка льняной ткани уменьшает ее жесткость в 1,9-2,4 раза, повышает несминаемость в сухом и мокром состоянии в 1,8-2,3 раза при существенном сокращении потерь механической прочности.

Ключевые слова: льняные материалы, биомодификация, лигнин, полиуретановая дисперсия

Для цитирования:

Алеева С.В., Шипова С.Е., Шаммут Ю.А., Кокшаров С.А. Взаимодействие иономеров полиуретана с лигнином биомодифицируемого льняного волокна: размерные параметры и термическое поведение реагентов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2026. Т. 69. Вып. 2. С. 92–103. DOI: 10.6060/ivkkt.20266902.7281.

For citation:

Aleeva S.V., Shipova S.E., Shammuto Yu.A., Koksharov S.A. Interaction of polyurethane ionomers with lignin of biomodified flax fiber: dimensional parameters and thermal behavior of reagents. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2026. V. 69. N 2. P. 92–103. DOI: 10.6060/ivkkt.20266902.7281.

INTERACTION OF POLYURETHANE IONOMERS WITH LIGNIN OF BIOMODIFIED FLAX FIBER: DIMENSIONAL PARAMETERS AND THERMAL BEHAVIOR OF REAGENTS

S.V. Aleeva, S.E. Shipova, Yu.A. Shammut, S.A. Koksharov

Svetlana V. Aleeva (ORCID 0000-0003-4443-8293)*, Svetlana E. Shipova (ORCID 0000-0002-1893-4456)

Department of Materials Science, Commodity Science, Certification and Metrology, Ivanovo State Polytechnic University, Sheremetevskiy ave., 21, Ivanovo, 153000, Russia

E-mail: svetlana19750710@gmail.com*, sveta.aladina@mail.ru.

Yulia A. Shammut (ORCID 0000-0002-4308-5177), Sergey A. Koksharov (ORCID 0000-0002-6944-1459)

Scientific and Educational Center "Textile and Light Industry Competence Center", Ivanovo State Polytechnic University, Sheremetevskiy ave., 21, Ivanovo, 153000, Russia

E-mail: shammut@yandex.ru, koksharov_do@mail.ru

This paper presents a study on the assessment of the possibility of converting the capillary system of flax fiber using lignin, transformed under conditions of enzymatic modification of fibrous material, and polyurethane dispersions Aquapol 11 and Aquapol 12 in order to form a 3d interfacial layer with the introduction of a kraft copolymer into the pore structure of the fiber. The polyenzyme composition proposed for fiber biomodification provides degradation of carbohydrate compounds using the reducing sugars to destroy the lignin network structures located in the fiber-to-fiber matrix of bast bundles. The particle sizes of extracted dioxane lignin and applied polyurethane dispersions were analyzed by dynamic light scattering. The dynamics of lignin transformations was estimated with varying treatment duration from 15 to 30 min. The results demonstrate the conversion of micrometer fractions of the polymer into a nanodisperse state, which ensures the introduction of nanolignin into the pore spaces of the flax fiber. Analysis of the fractional composition of Aquapol 11 and Aquapol 12 preparations showed that 41% and 85% of the particles, respectively, are able to diffuse into the pores of swollen flax fiber. Evaluation of the thermal behavior of bicomponent systems by differential scanning calorimetry made it possible to determine the temperature parameters of the interaction of lignin and polyurethane. The effectiveness of copolymerization in the fiber structure was assessed by changing the elastic-deformation properties of highly polished linen fabric. The formation of a copolymer helps to increase the length of the bridges crosslinking the cellulose macromolecules. Complex processing of linen fabric reduces its rigidity by 1.9-2.4 times, increases crease resistance in dry and wet conditions by 1.8-2.3 times, while significantly reducing mechanical strength losses.

Keywords: linen materials, biomodification, lignin, polyurethane dispersions

Интерес к получению полимерных композитов, армированных натуральными, в том числе льноволокнистыми материалами, и сферы их практического применения неуклонно расширяются [1-3]. При этом существенный недостаток льняного наполнителя, связанный с колебаниями геометрических параметров и, как следствие, с нестабильностью механических свойств отдельных (элементарных) волокон [4], успешно преодолевается при переходе от единичного волокна к структурно кооперированным формам армирующего материала, таким как холст, лента или ровинг [5, 6]. Прежде всего, такие формы востребованы для получения многослойных гибридных композитов с чередующимися слоями натуральных и синтетических волокон [7, 8]. В этих случаях льняной наполнитель

используется в виде раздробленных по толщине лубяных пучков (комплексов), в которых сохраняется связанность элементарных волокон в продольном направлении. Важно предупредить значительные перепады по количеству клеток в поперечном сечении комплексов.

Большие препятствия равномерному дроблению льняного сырья создают межволоконные одревеснения, которые образуются в структуре лубяных пучков в результате разрастания лигнина из стыковых спаек, обеспечивающих продольное скрепление волокон, в прослойки межклеточных связующих веществ (рис. 1). Одревеснения могут объединять большие группы волокон, наличие которых в армирующем наполнителе опасно, прежде

всего, в связи с некачественной пропиткой полимерным связующим, что превращает их в область скрытого потенциального дефекта в композитном материале.

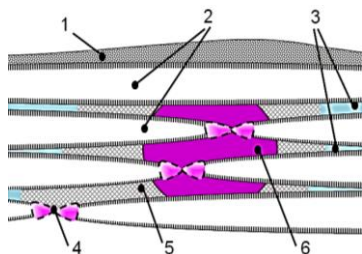


Рис. 1. Структурные компоненты лубоволокнистого пучка: 1 - инкрусты; 2 - элементарные волокна; 3 - срединные пластинки; 4 - стыковые спайки; 5 - межклеточный матрикс; 6 - межволоконные одревеснения

Fig. 1. Structural components of a bast fiber bundle: 1 - incrustation; 2 - elementary fibers; 3 - middle lamellae; 4 - butt joints; 5 - intercellular matrix; 6 - interfiber lignifications

Преодоление неблагоприятного влияния одревеснений с жестко-сшитой сетчатой структурой лигнина весьма актуально при переработке отечественных сортов льна-долгунца, характеризующихся повышенной жесткостью лубоволокнистого сырья. Содержание лигнина в декортицированном лубе, то есть в механически выделенных лубяных пучках без предварительных биогенных процессов получения льнотресты, составляет около 7 мас.%, а в волокне из нижней трети стебля (комлевая зона) – более 10 мас.% [9, 10].

При этом задачи, а, следовательно, и технологические подходы к подготовке льняных наполнителей для композитов существенно отличаются от процессов получения текстильных материалов бытового назначения. В последнем случае извлечение лигнина необходимо не только для получения более ценной тонкой пряжи, но и для повышения белизны и гидрофильности продукции. Для этого нужна глубокая делигнификация волокна и нарушение хромофорных ароматических систем полимера [11]. Для композитного применения удаление и обесцвечивание лигнина не требуются. Достаточно раздробить крупные межволоконные одревеснения, сохраняя при этом продольное соединение волокон с помощью стыковых лигнинных спаек (см. рис. 1).

Современные экологические вызовы обуславливают развитие глобального тренда на широкое применение методов «зеленой химии» в процессах органического синтеза, переработки и использования растительного сырья [12-14]. Закономерно повышение интереса к применению эко-

логически чистых и экономичных методов биомодификации натуральных волокон для индустрии композитов [15-17]. Биокатализируемые процессы осуществляются в более мягких условиях, обеспечивают высокий уровень контроля за протекающими процессами и достигаемой степенью модификации волокна.

В ходе предыдущих исследований нами найдено прорывное технологическое решение для избирательного воздействия на лигнин в зоне крупных одревеснений [18, 19]. Метод предполагает пространственно локализованное ферментативное расщепление полисахаридов в инкрустах и межклетниках с применением образующихся низкомолекулярных сахаров в качестве реагентов для редокс-превращений лигнина в прилегающих одревеснениях. Трансформация лигнина в общем виде описывается схемой (1), отражающей восстановление

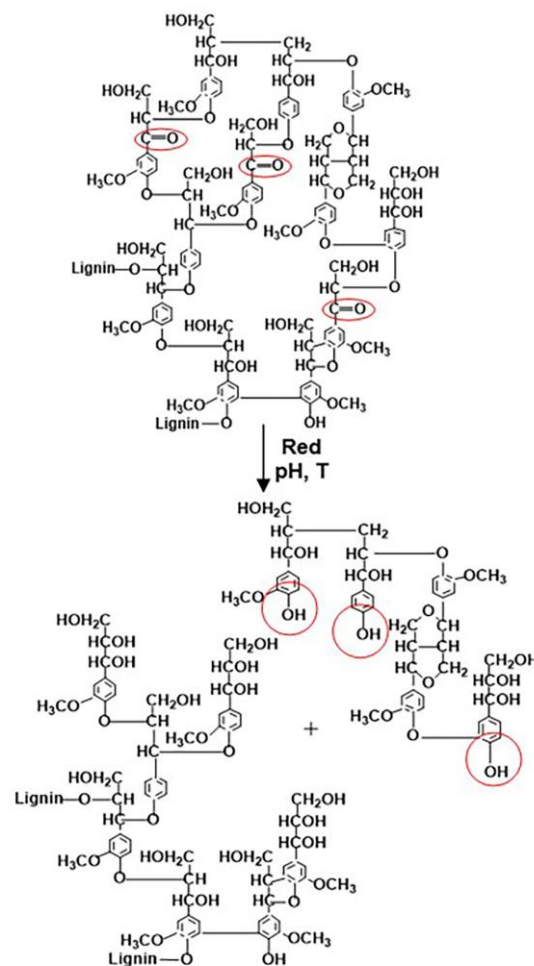


Схема 1. Редокс-трансформация лигнина под действием восстанавливающих сахаров

Scheme 1. Redox-transformation of lignin under the action of reducing sugars

карбонильных группировок в алифатических фрагментах полимера, что дестабилизирует прилегающую эфирную связь между фенилпропановыми звеньями и приводит к ее разрыву. Процесс инициируется за счет повышения температуры и щелочности среды на второй стадии биообработки для достижения необходимого уровня восстановительного потенциала в результате реакции ретроальдольного распада редуцирующих сахаров [20].

Абсолютно противоположная задача стоит и в вопросе влагопоглощения волокнистого наполнителя, поскольку природная гидрофильность и нестабильность размеров волокна при набухании являются одной из основных причин потери прочности и быстрого старения органопластиков [21]. В этой связи перспективным представляется адаптация потенциала прогрессивных технологий двухстадийного формования композитного материала с пропиткой волокнистых слоев маловязким связующим перед обработкой матричной смолой [22]. Создание 3D-межфазного слоя с проникновением маловязкого полимерного компонента во внутриволоконные пространства по прототипу [23] может обеспечить блокирование поровой структуры льняного волокна и способствовать повышению влагостойкости композитов.

Сходные задачи решаются нами при реализации методов регулируемого понижения жесткости материалов льняной одежды, облегчающих преобразование плоских деталей кроя в 3D-конструкции различных объемно-силуэтных форм [24]. Наибольшие сложности возникают при работе с костюмными тканями благородных серых оттенков, природная окраска которым придается хромофорной системой сохраненного лигнина. Как известно [25], в межфибриллярном матриксе периферийных слоев клеточной стенки льняного волокна удельное содержание лигнина достигает 30%. Нарушение целостности его структур резко улучшает деформационные свойства волокна [26].

Льняные ткани наряду с избыточной жесткостью обладают высокой сминаемостью. В предыдущем сообщении [27] мы показали, что повысить устойчивость льняной одежды к смятию можно при совмещении ферментативного мягчения отбеленных тканей с обработкой водными полиуретановыми (ПУ) дисперсиями. Доказано инициирующее влияние биокатализируемой деструкции макромолекул целлюлозы на протекание химического взаимодействия образующихся альдопиранозных звеньев с препаратами Аквапол 11 и Аквапол 12. При этом размер глобулы биокатализатора является основным параметром, регулирующим зону

протекания биокатализируемых процессов в структуре волокна и полимерной сшивки макромолекул целлюлозы [24].

Учитывая сведения о высокой реакционной способности феноксильных радикалов лигнина [28], правомерно предположить, что их образование в ходе редокс-превращений полимера в присутствии ПУ-иономеров может инициировать образование сополимера. В задачи настоящего исследования входит изучение размерных параметров биомодифицированного лигнина и ПУ-дисперсий Аквапол 11 и Аквапол 12, а также определение условий протекания их взаимодействия в капиллярно-поровой системе льняного волокна. Новые результаты могут иметь научно-практическое значение также для активно развивающегося направления совершенствования структуры и расширения ассортимента ПУ-материалов и органопластиков [29-32].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В исследовании использовали декортицированное волокно льна-долгунца «Могилевский-2», выращенного на опытных полях Института льна ФГБНУ ФНЦ ЛК (г. Торжок, Тверская обл.), а также костюмную серую льняную ткань арт. 115 (Оршанский льнокомбинат, Беларусь).

Коммерческие препараты водных ПУ-дисперсии анионного типа предоставлены ООО «НПП «Макромер» им. В.С. Лебедева» (г. Владимир): Аквапол 11 (**A11**) ТУ 2251-052-10488057-2010, масса сухого вещества 42%; Аквапол 12 (**A12**) ТУ 2251-061-10488057-2011, масса сухого вещества 32%.

Объектами исследования являются порошковые формы диоксан-лигнина: **L₀** – нативный лигнин декортицированного льняного волокна; **L_{Red}^t** – лигнин после редокс-превращений, извлекаемый из волокна после биомодификации, осуществляемой по двухстадийному режиму:

- Стадия I. Пропитка раствором полиферментной композиции со следующим профилем каталитической активности компонентов (ед./мл): эндо-1,4-β-глюканаза 1600; эндополигалактуроназа 300; эндоманнаназа 150; эндоксилаза 45; экзоглюканаза 220; экзополигалактуроназа 150; экзоксилозидаза 3000; экзогалактозидаза 3000; арабинофуранозидаза 2000. В числе вспомогательных веществ обязательным компонентом является бикарбонат натрия в концентрации 25 г/л. Температура раствора 45 °С. Степень отжима 150%. Образцы защищали полимерной пленкой от высыхания и выдерживали в воздушном термостате при 40 °С в течение 60 мин.

• Стадия 2. Удаление защитной пленки и выдержка в среде насыщенного водяного пара при температуре 100-105 °С и варьируемой длительности $t = 15-30$ мин (указывается индексом в обозначении образцов L_{Red}^t).

Препараты лигнина выделяли из волокнистых материалов по методу Бьеркмана в аппарате Сокслета водно-диоксановым раствором (1:9) при 80 °С. Экстрагированный лигнин осаждали в дистиллированную воду. Преципитат промывали и высушивали в вакуумной камере при 30 °С.

Гранулометрический анализ препаратов лигнина и ПУ-дисперсий осуществляли методом динамического рассеяния света на анализаторе Zetasizer Nano ZS с корректировкой настройки измерительной программы по рекомендациям [33] для оценки состояния полифракционных систем.

Анализ термического поведения образцов проведен с использованием калориметра DSC 204 F1 Phoenix. Образцы для исследования редокс-превращений лигнина получали путем отливки пленок из водно-диоксановых растворов L_0 с добавкой ксилозы и карбоната натрия (смесь 1). Бикомпонентные образцы получали добавлением в смесь 1 одной из исследуемых ПУ-дисперсий в количестве, обеспечивающем соотношение с лигнином 1:1 в пересчете на твердое вещество.

Варианты ферментативной умягчающей обработки и комбинированной биомодификации льняной ткани осуществляли аналогично выше описанному режиму двухстадийной обработки волокна с длительностью запаривания $t = 30$ мин. Для комбинированной обработки часть образцов перед запариванием подвергалась пропитке растворами ПУ-препаратов с концентрацией 12 г/л. В контрольном эксперименте совмещения операций мягчения и отделки ПУ-иномерами в полиферментную композицию ксилозу не вводили, что исключало протекание редокс-превращений лигнина.

Анализ технологических свойств ткани проведен в соответствии со стандартными методами текстильного материаловедения: жесткость при изгибе – консольный метод, прибор ПТ-2 (ГОСТ 10550-93); несминаемость – метод ориентированного смятия, прибор СМТ (ГОСТ 19204-73); разрывная нагрузка – метод одноосного растяжения, разрывная машина РМ-30 (ГОСТ 3813-72).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 проиллюстрирована эффективность биохимической деполимеризации лигнина по результатам оценки размера частиц полимера,

извлекаемого диоксаном из исходного и модифицированного льняного волокна. Сравнение характера диаграмм $V = f(r)$ и $N = f(r)$ для L_0 показывает, что бимодальные зависимости имеют совпадающее расположение на шкале размеров, но амплитуды пиков имеют противоположное соотношение. Это закономерно, поскольку даже для небольшого числа частиц (N) возрастание параметра r в 10 раз отражается в увеличении объема (V) в 10^3 раз по сравнению с таким же количеством частиц малого размера.

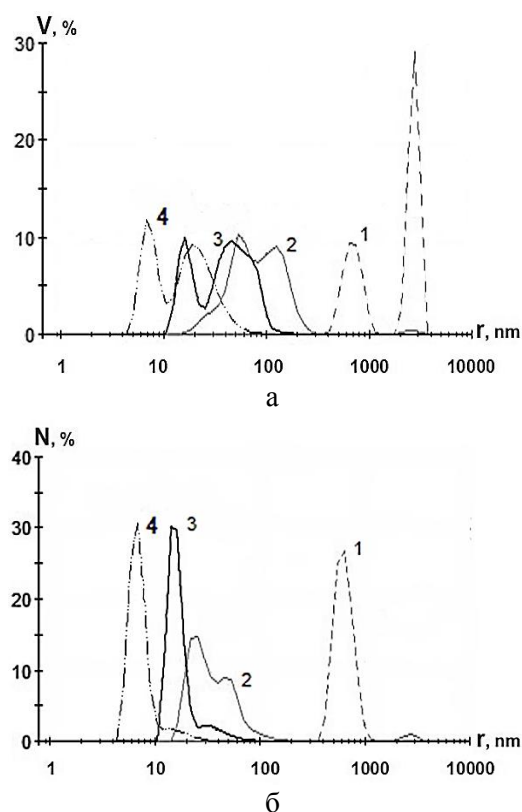


Рис. 2. Распределение относительного объема дисперсной фазы (а) и относительного числа частиц (б) по их размеру в препаратах лигнина из исходного волокна (L_0) и биомодифицированных образцов (L_{Red}^t) с длительностью стадии редокс-превращений $t = 15, 20$ и 30 мин: 1 – L_0 ; 2 – L_{Red}^{15} ; 3 – L_{Red}^{20} ; 4 – L_{Red}^{30}

Fig. 2. Distribution of the relative volume of the dispersed phase (a) and the relative number of particles (b) by their size in lignin preparations isolated from the initial fiber (L_0) and biomodified samples (L_{Red}^t) with the duration of the redox transformation stage $t = 15, 20$ and 30 min: 1 – L_0 ; 2 – L_{Red}^{15} ; 3 – L_{Red}^{20} ; 4 – L_{Red}^{30}

Для образцов L_{Red}^t с варьируемой длительностью стадии редокс-превращений t зависимости имеют мультимодальный характер, свидетельствующий о полифракционном составе экстрагируемых продуктов деструкции лигнина. Положение соответствующих пиков на диаграммах $V = f(r)$ и

$N = f(r)$ для каждого образца примерно совпадает. Исчезновение пиков крупных фракций и появление фракций более мелких частиц позволяет проследить прогрессирующий характер трансформации полимера.

В частности, на диаграмме $V = f(r)$ для образца L_{Red}^{15} еще сохраняется в следовых количествах микрометровая фракция, которая доминирует в экстракте L_0 . Появляющиеся фракции с размерами 100-200 нм и 50-60 нм имеют сопоставимый вклад в общий объем дисперсной фазы. Чуть меньшую долю в суммарном объеме имеют фракции с размером 20-30 нм, которые на этой кривой формируют только выраженное плечо. Но эти фракции численно доминируют на диаграмме $N = f(r)$ для L_{Red}^{15} . Величина их относительного объема нарастает при увеличении длительности стадии редокс-превращений, формируя сначала пик малоразмерной фракции на кривой L_{Red}^{20} , а затем преобразуясь в моду наиболее многочисленных частиц в составе препарата L_{Red}^{30} .

Сравнение интенсивности пиков на диаграммах позволяет отметить, что зависимость $N = f(r)$ более чувствительно отражает нарастание малоразмерных фракций в экстрактах модифицированного лигнина. Контроль продуктов биохимической модификации по числу частиц определенных размеров имеет более принципиальное значение, поскольку реакционноспособные группировки присутствуют в каждой из частиц деполимеризованного лигнина, а их миграционная способность предопределяет зону возможных взаимодействий с ПУ-препаратами в структуре волокнистого материала. Количественный анализ зависимостей $N = f(r)$ представлен в табл. 1.

Таблица 1

Параметры диаграмм распределения числа частиц в образцах льняного лигнина

Table 1. Parameters of relative distribution diagrams of particle number in lignin samples

Образец лигнина	Пик	Мода, r_{max} , нм	Ширина пика, Δr , нм
L_0	1	640,7	356,2-1152
	2	2780	2073-3728
L_{Red}^{15}	1	24,4	14,1-39,4
	2	52,9	39,4-198
L_{Red}^{20}	1	14,1	10,5-23,4
	2	34,0	23,4-95,1
L_{Red}^{30}	1	6,8	4,4-10,5
	2	14,1	10,5-34,0

Деструкция лигнина сокращает различия в степени полимеризации частиц для исследуемых

объектов. Это отражается, прежде всего, в сближении максимумов фракционных пиков (r_{max} , нм). Интервал между модами сокращается с 2139,4 нм для L_0 до 28,5 и 7,3 нм для L_{Red}^{15} и L_{Red}^{30} соответственно. При этом крупные фракции более существенно снижают величину r_{max} (в 197 раз при $t = 30$ мин), чем малоразмерные группы (в 94,6 раза).

С выравниванием степени полимеризации, по-видимому, связано и уменьшение ширины пиков (Δr , нм). Причем значения интервала Δr для основного пика и пика 2 снижаются соответственно в 28,2 и 24,4 раза для L_{Red}^{15} и в 102 и 130 раз для L_{Red}^{30} . Динамика изменений показателя r_{max} также свидетельствует, что первоначально деполимеризация более существенно проявляется в группе крупных частиц. Затем происходит отщепление мелких фрагментов с более равномерными размерными параметрами.

Проведение стадии редокс-превращений лигнина в среде насыщенного водяного пара создает условия для набухания льняного волокна и увеличения поперечных размеров мезопор в его клеточной стенке до 30-35 нм [24]. В соответствии с этим, для эффективного перевода лигнина в нанодисперсную форму, способную к внедрению в поровую структуру элементарного льняного волокна, требуемая длительность стадии редокс-превращений составляет не менее 30 мин. Полученные результаты согласуются с ранее установленными фактами [34], что создание условий для миграции образующихся по схеме 1 дефрагментированных частиц лигнина в клеточную стенку волокна обеспечивает ряд полезных эффектов, которые связаны с восстановлением повреждений целлюлозы при обработке сырья на мяльно-трепальном оборудовании, с повышением фото- и биостойкости волокна (и получаемого композита) благодаря специфическим свойствам нанолигнина.

Для прогнозирования дислокации ПУ-препаратов в поровых пространствах и на поверхности волокнистого материала наиболее информативными являются диаграммы фракционного распределения относительного объема дисперсной фазы, представленные на рис. 3.

Традиционные варианты использования ПУ-иономеров в текстильном производстве в качестве связующего при колорировании пигментными красителями или термопластичного латекса в составах для аппретирования тканей реализуют способность полимера к образованию пленки на поверхности волокна (или даже нити) без проникновения вглубь материала. Данные рис. 3 демонстрируют, что применительно к решаемым нами

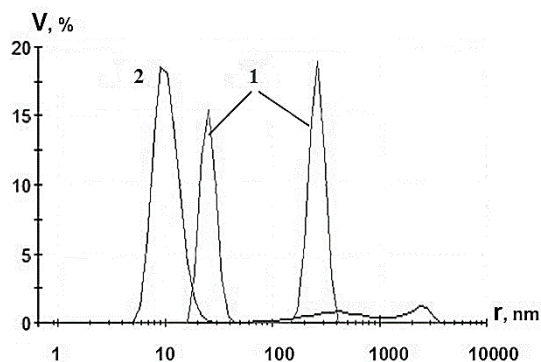


Рис. 3. Распределение относительного объема дисперсной фазы по размеру частиц в гидрозоле ПУ-препаратов: 1- **A11**; 2- **A12**

Fig. 3. Distribution of the relative volume of the dispersed phase by particle size in the polyurethane ionomer hydrosols: 1- **Aquapol 11**; 2- **Aquapol 12**

задачам при проведении запарной обработки значительная часть дисперсной фазы анализируемых препаратов может внедряться в поровые простран-

ства набухшего волокна. Доля малоразмерных фракций в составе **A11** составляет 41% от общего объема твердого вещества; в препарате **A12** – более 85%. Оставшаяся часть ПУ-дисперсии будет формировать в льняном препреге внешнюю фазу вышеупомянутого высокоразветвленного 3D-межфазного слоя, объединяя многочисленные ответвления, проникшие во внутриволоконные пространства и обеспечивающие повышение упругости композитного материала [23].

Результаты анализа термического поведения индивидуальных и бикомпонентных полимерных систем в условиях нагрева с заданной скоростью сопоставлены на рис. 4. Обсуждение хода кривых 2 для исследуемых ПУ-дисперсий приведено в предыдущем сообщении [27]. Эндопики отражают последовательное протекание 2-й и 3-й стадий пленкообразования: сжатие геля и отверждение монолитной пленки.

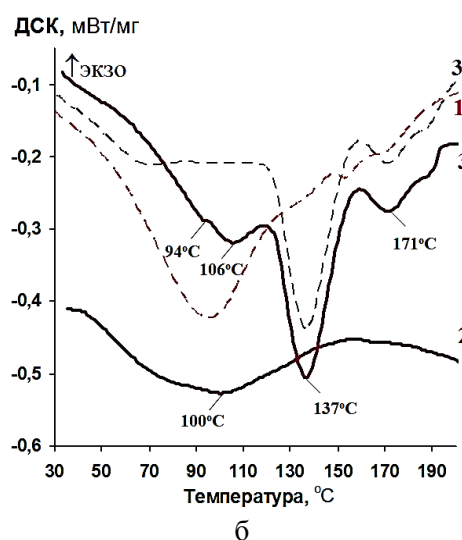
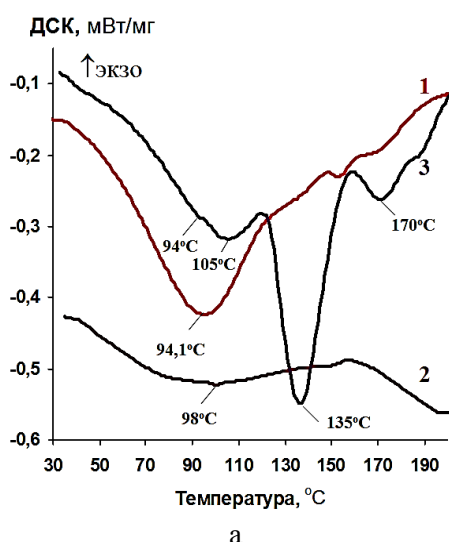


Рис. 4. Термограммы редокс-превращений лигнина (1), полимеризации ПУ-препаратов (2) и образования сополимеров (3) в присутствии **A11** (а) и **A12** (б); 3* - повторный нагрев после приостановки 1-го цикла при 120 °C

Fig. 4. Thermograms of redox transformations of lignin (1), polymerization of PU preparations (2) and formation of copolymers (3) in the presence of **Aquapol 11** (a) and **Aquapol 12** (б); 3* - reheating after stopping the 1st cycle at 120 °C

На кр. 1 интенсивный эндотермический пик с минимумом при 94,1 °C характеризует неразделимую совокупность процессов распада карбоната натрия до гидроксида натрия, реакций ретроальдольного распада ксилоты и редокс-превращений в лигнине по схеме 1.

ДСК-граммы 3 демонстрируют симбатный характер поведения бикомпонентных объектов в условиях меняющегося температурного поля. Аномалия (пик) начальных превращений лигнина при

94 °C дополняется серией эндотермических процессов с экстремумами при 105-106 °C; 135-137 °C и 170-171 °C. На каждой из стадий превращения в системе имеют необратимый характер, что демонстрирует, в частности, кр. 3*. Эта термограмма была получена после приостановки первоначального нагрева образца 3 при температуре 120 °C. При повторном нагреве образца, охлажденного до комнатной температуры, пики на участке 94-106 °C отсутствуют, что является признаком инконгруэнт-

ного преобразования системы. При этом последующие аномалии на термограмме 3* надежно воспроизводят ход кр. 3.

Поскольку нагрев до 100 °С обеспечивает перевод ПУ-препаратов в реакционноспособное состояние, можно полагать, что аномалии с экстремумом 105-106 °С, накладывающиеся на пик редокс-превращений лигнина при 94 °С, характеризуют протекание взаимодействия между компонентами, сопровождающегося дегидратацией реакционной смеси. При недостатке конденсированной влаги для завершения процесса требуется нагрев системы до 135-137 °С. Следовательно, для закрепления ПУ-препарата могут быть использованы технологические варианты с запариванием в среде насыщенного водяного пара при 100-105 °С, а также сухая термообработка при 135-140 °С. Более предпочтительным вариантом является реализация комбинированного нагрева в паро-воздушной среде, например, в условиях влажно-термической обработки, ис-

пользуемой для закрепления формы швейных изделий.

При сопоставлении ДСК-грамм бинарных систем в сравнении с кр. 1 нетрудно видеть, что интенсивность эндотермических пиков в присутствии **A11** больше, чем в термограмме с **A12**. Это свидетельствует о более предпочтительном использовании ПУ-препарата на основе ароматического диизоцианата, что связано, по-видимому, с возможностью предварительной (или дополнительной) взаимосвязи реагентов в результате согласованного расположения молекул и проявления электростатических π - π -взаимодействий между ароматическими кольцами (стекинг-взаимодействия).

Для подтверждения взаимодействий между **L_{Red}** и ПУ-препаратами дополнительно привлечена группа независимых методов оценки изменения упруго-деформационных свойств костюмной льняной ткани после исследуемых модифицирующих обработок. Результаты испытаний показаны в табл. 2.

Таблица 2

Сопоставление показателей изгибной жесткости (*EI*), несминаемости в сухом и мокром состоянии (*X_C* и *X_M*) и разрывной нагрузки (*P*) для исходной льняной ткани (*ЛТ₀*), образцов после биомягчения (*ЛТ_{био}*) и комбинированной обработки (*ЛТ_{комб}*) с применением препаратов **A11** и **A12** и для контрольного образца (*ЛТ_{контр}*)

Table 2. Comparison of bending stiffness (*EI*), crease resistance in dry and wet condition (*X_C* and *X_M*) and breaking load (*P*) for the initial linen fabric (*ЛТ₀*), samples after bio-softening (*ЛТ_{био}*) and combined treatment (*ЛТ_{комб}*) using Aquapol 11 (**A11**) and Aquapol 12 (**A12**), and for control sample (*ЛТ_{контр}*)

Образец ткани	ПУ-препарат	<i>EI</i> , мН·см ²		<i>X_C</i> , %		<i>X_M</i> , %		<i>P</i> , Н	
		основа	уток	основа	уток	основа	уток	основа	уток
ЛТ ₀	–	52,4	42,7	21,1	22,7	22,4	23,1	568	499
ЛТ _{био}	–	20,5	15,5	26,7	27,4	29,1	30,2	482	415
ЛТ _{комб}	A11	24,8	22,7	39,8	40,4	45,7	45,9	554	484
	A12	22,7	19,1	42,4	42,9	49,0	54,1	581	512
ЛТ _{контр}	A11	34,1	28,7	31,0	32,2	34,5	35,4	524	447
	A12	31,3	22,7	33,4	34,8	38,5	38,9	463	390

При получении ткани натурального серого цвета подготовку волокна осуществляют методом щелочной варки без проведения окислительной деградации лигнина. Однако престижный внешний вид ЛТ₀ сопровождается крайне высоким уровнем жесткости, многократно превышающим допустимые значения показателя *EI* для деталей в разных зонах швейного изделия, которые могут обеспечить качественную формуемость узлов и получение необходимой объемно-силуэтной формы модных прилегающих видов льняной одежды [35].

Эффективность предлагаемого варианта биохимической модификации волокна, включающей деполимеризацию лигнина при сохранении сопряженных связей в хромофорной системе полимера, проявляется в снижении изгибной жесткости образца ЛТ_{био} в 2,4-2,6 раза. При этом имеется выраженная

тенденция к улучшению устойчивости ткани к действию сминающей нагрузки, однако достигаемые значения показателей несминаемости в сухом (*X_C*) и мокром (*X_M*) состоянии образцов много уступают нормативным требованиям ГОСТ 15968–2014 для одежных тканей со специальными видами отделки «малосминаемая» (*X_C* ≥ 42%) и «легкое глажение» (*X_M* ≥ 45%).

Новый технологический режим комбинированной обработки дает менее существенное снижение жесткости ЛТ_{комб}: в 1,9-2,1 раза для варианта обработки препаратом **A11** и в 2,2–2,4 раза при использовании **A12**. По-видимому, в данном случае проявляется различие в степени дисперсности ПУ-препаратов и повышенном содержании крупноразмерных фракций **A11** (*V* = 59%; см. рис. 3), неспособных проникать в поры набухшего льняного

волокна и полимеризующихся в межволоконных пространствах ткани.

Наряду с этим мелкодисперсные фракции ПУ-иономеров, мигрирующие вглубь волокна, участвуют в образовании межцепных сшивок между макромолекулами целлюлозы, что проявляется в повышении величины X_C в 1,8-2 раза относительно уровня для ЛТ₀. Отметим, что используемая концентрация ПУ-дисперсий обеспечила достижение нормативного уровня X_C лишь при обработке препаратом **A12**, в чем проявляется преимущество его высокодисперсного состояния. Но в случае **A11** образования термопластичной пленки в межволоконных пространствах оказалось вполне достаточно для соответствия требованиям отделки «легкое глажение»: величина показателя X_M увеличивается в 2 раза.

Результаты для контрольного эксперимента демонстрируют, что наличие неповрежденной сетчатой структуры лигнина в межволоконных образованиях и в периферийных слоях волокна сдерживает процессы набухания волокна в образце ЛТ_{контр}, ограничивая тем самым проникновение ПУ-иономеров в поровые пространства. Это в 1,5-1,8 раза уменьшает эффективность снижения жесткости (ΔEI) по сравнению с результатом для ЛТ_{био}. Даже высокодисперсного состояния коммерческой формы **A12** недостаточно для эффективного повышения показателей несминаемости.

Вместе с тем важная информация вытекает из анализа изменений прочности ткани. Для ЛТ_{био} величина разрывной нагрузки (**P**) понизилась на 17,8-20,2%, что закономерно отражает результат биокатализируемой деструкции полимеров. Но еще большее снижение показателя **P** наблюдается для образца ЛТ_{контр} при использовании **A12**, что также можно считать закономерным следствием межцепной сшивки макромолекул целлюлозы, экспериментально подтвержденной в работе [27]. В то же время в образцах ЛТ_{комб} для варианта с использованием **A11** снижение величины **P** составляет всего 2,5-3,1%, а в случае **A12** наблюдается повышение прочности на 2,3-2,6%.

Предложенную в [27] схему образования межцепных мостиков с участием ПУ-иономеров в упрощенном виде представим следующим образом:

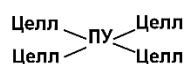


Схема 2. Образование межцепных мостиков в целлюлозе с участием ПУ-иономеров
Scheme 2. Formation of interchain bridges in cellulose involving PU ionomers

Схема 2 отражает присутствие в ПУ-олигомере нескольких (не менее 4) вторичных аминогрупп, которые участвуют во взаимодействиях с формированием коротких межцепных сшивок, ограничивающих возможность проскальзывания макромолекул целлюлозы при наложении растягивающей нагрузки. Для варианта обработки с присутствием в поровых пространствах волокна реакционноспособных наночастиц **L_{Red}** (см. схему 1) образование межцепной сшивки макромолекул целлюлозы можно проиллюстрировать схемой 3.

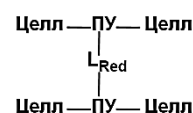


Схема 3. Образование межцепных мостиков целлюлозы с ПУ-иономерами в присутствии реакционноспособных наночастиц лигнина

Scheme 3. Formation of cellulose interchain bridges with PU ionomers in the presence of reactive lignin nanoparticles

В этом случае **L_{Red}** выполняет функции удлинителя цепи в макромолекуле ПУ. Для противосминающей отделки целлюлозных материалов схема 3 отражает увеличение длины сшивающих мостиков, что является благоприятным фактором для перераспределения растягивающего напряжения посредством продольного смещения макромолекул целлюлозы. Это позволяет материалу выдерживать повышенную нагрузку до разрушения.

Таким образом, результаты испытаний свидетельствуют о комплексном улучшении физико-механических свойств льняной ткани за счет взаимодействий ПУ-иономеров с генерируемыми наночастицами лигнина.

ВЫВОДЫ

Подтверждено наличие объективных предпосылок и обоснованы условия достижения целенаправленной модификации и улучшения технологических свойств лигнифицированных льноволокнистых материалов посредством генерации в их структуре нанолigniна и инициирования его взаимодействия с полиуретановой (ПУ) дисперсией непосредственно в капиллярно-пористой системе волокна.

По результатам гранулометрического анализа препаратов диоксан-лигнина подтверждены микрометровые параметры межволоконных одревеснений в структуре декортицированного льняного волокна и возможность их дробления до субмикронного и нанодисперсного состояния при про-

ведении биохимической модификации, включающей стадию термоинициируемой трансформации лигнина под действием продуктов ферментации полисахаридных примесей волокна. Эффективным технологическим параметром, регулирующим размер частиц дефрагментированного лигнина является длительность обработки в среде насыщенного водяного пара, сопровождающейся набуханием и расширением пор в клеточной стенке волокна. Запаривание в течение 30 мин обеспечивает генерацию фракций с размером 4-34 нм, способных к внедрению в поровую структуру элементарного льняного волокна.

Полифракционный состав ПУ-дисперсий предопределяет возможность формирования в льняном препреге высокоразветвленной 3D-структуры межфазного слоя с проникновением в поры волокна 41% и 85% объема дисперсной фазы в препаратах Аквапол 11 и Аквапол 12 соответственно.

Термограммы лигнина в присутствии продуктов ретроальдольного распада ксилоты демонстрируют инициирование процессов редокс-превращений при 94 °С с инконгруэнтным характером преобразований. Взаимодействие в системах «биомодифицируемый лигнин – ПУ-дисперсия» инициируется при 105-106 °С. При недостатке влаги для завершения процесса требуется нагрев до 135-137 °С. Таким образом, для фиксации ПУ-препаратов могут быть рекомендованы традиционные варианты обработки в среде насыщенного водяного пара при 100-105 °С или влажно-термической обработки, используемой для закрепления формы швейных изделий.

Эффективность нового варианта биохимической модификации льняных материалов подтверждена на примере усовершенствования процесса ферментативного смягчения и противосминаемой обработки материалов льняной одежды применительно к наиболее сложному ассортименту серых полотен с высоким содержанием лигнина. Комбинированная обработка дает менее эффективное умягчение в сравнении с базовым вариантом ферментативной обработки и редокс-трансформации лигнина. Тем не менее, снижение жесткости относительно исходной ткани составляет от 1,9 раза при обработке Акваполом 11 до 2,4 раза при использовании Аквапола 12. Продemonстрировано влияние разного содержания в ПУ-препаратах малоразмерных фракций, мигрирующих вглубь волокна и участвующих в образовании сшивок между макромолекулами целлюлозы, что позволяет в случае с Акваполом 12 повысить показатели несминаемости в сухом и мокром состоянии соответственно в

1,8-2 раза и в 2,2-2,3 раза относительно уровня для исходной ткани.

Наблюдаемое при этом отсутствие потерь прочности в сравнении с понижением разрывной нагрузки на 23-27% в контрольном эксперименте, исключающим протекание редокс-трансформации лигнина, подтверждает роль нанолigniна в увеличении длины сшивающих мостиков, что сохраняет подвижность макрофибрилл целлюлозы и является благоприятным фактором для перераспределения растягивающего напряжения.

БЛАГОДАРНОСТЬ И ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-29-00078, <https://rscf.ru/project/25-29-00078/>.

В работе использована приборная база Центра коллективного пользования научным оборудованием "Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований".

The research was carried out at the expense of a grant from the Russian Science Foundation N 25-29-00078, <https://rscf.ru/project/25-29-00078/>.

The instrument base of the Center for Collective Use of Scientific Equipment "Upper Volga Regional Center for Physical and Chemical Research" was used in the work.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА REFERENCES

1. **Ajayi N.E., Rusnakova S., Ajayi A.E., Ogunleye R.O., Stanley A.O., Amenaghawon A.N.** A comprehensive review of natural fiber reinforced polymer composites as emerging materials for sustainable applications. *Appl. Mater. Today*. 2025. V. 43. P. 102666. DOI: 10.1016/j.apmt.2025.102666.
2. **Латыпова А.Р., Баранников М.В.** Синтез полианилина, полифенилендиамина, политолуидина и текстильных композиционных материалов на их основе. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2021. Т. 64. Вып. 10. С. 105-112. DOI: 10.6060/ivkkt.20216410.6458. **Latypova A.R., Barannikov M.V.** Syntesis of polyaniline, polyphenylenediamine, polytoluidine and textile composite materials on their basis. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2021. V. 64. N 10. P. 105-112 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20216410.6458.
3. **Гусев Е.В., Набойщикова Н.А., Агеева Т.А.** Технологические предпосылки получения композиционного материала на основе твердых синтетических смол и волокнистого наполнителя. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2022. Т. 65. Вып. 6. С. 58-63. DOI: 10.6060/ivkkt.20226506.6553.

- Gusev E.V., Naboyshchikova N.A., Ageeva T.A. Technological background for obtaining a composite material based on hard synthetic resins and fiber filler. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V. 65. N 6. P. 58-63 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20226506.6553.
4. Gregoire M., De Luycker E., Ouagne P. Elementary fiber fibres characterisation: bias from the noncylindricity and morphological evolution along the fibre. *Fibers*. 2023. V. 11. N 5. P. 45. DOI: 10.3390/fib11050045.
5. Notta-Cuvier D., Lauro F., Bennani B., Nciri M. Impact of natural variability of flax fibres properties on mechanical behaviour of short-flax-fibre-reinforced polypropylene. *J. Mater. Sci.* 2016. V. 51. P. 2911-2925. DOI: 10.1007/s10853-015-9599-3.
6. Chalard M., Goudenhoofft C., Melelli A., Scheel M., Weitkamp T., D'arras P., Bourmaud A., Baley C. Flax fibre bundle: A remarkable multi-scale unidirectional composite material. *Compos. Part A. Appl. Sci. Manuf.* 2025. V. 196. P. 108990. DOI: 10.1016/j.compositesa.2025.108990.
7. Baharvand A., Teuwen J.J.E., Verma A. A review of damage tolerance and mechanical behavior of interlayer hybrid fiber composites for wind turbine blades. *Materials*. 2025. V. 18. N 10. P. 2214. DOI: 10.3390/ma18102214.
8. Ismail A.S., Jawaid M., Zainudin E.S., Yahaya R., Alothman O.Y., Abu-Jdayil B., Sain M. Dimensional stability, mechanical and thermal performance of flax/carbon/kevlar reinforced bio-phenolic/epoxy hybrid composites. *J. Nat. Fibers*. 2025. V. 22. N 1. P. 2461491. DOI: 10.1080/15440478.2025.2461491.
9. Кокшаров С.А., Алеева С.В., Скобелева О.А., Кудряшов А.Ю. Полимерный состав трепаного льняного волокна селекционных сортов льна-долгунца «Зарянка» и «Могилевский-2». *Иzv. вузов. Химия и хим. технология*. 2011. Т. 54. Вып. 6. С. 93-96. Koksharov S.A., Aleeva S.V., Skobeleva O.A., Kudryashov A.Yu. Polymer components of the scutched flax fiber of the selected fibre flax "Zaryanka" and "Mogilevsky-2". *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2011. V. 54. N 6. P. 93-96 (in Russian).
10. Koksharov S.A., Aleeva S.V., Lepilova O.V. Biomodification of flax fibrous materials for increase of sorption to organic compounds. *Int. J. Chem. Eng.* 2019. V. 2019. P. 4137593. DOI: 10.1155/2019/4137593.
11. Алеева С.В., Кокшаров С.А. Химия и технология биокатализируемого наноконструирования льняных текстильных материалов. *Рос. хим. ж.* 2011. Т. 55. № 3. С. 46-58. Aleeva S.V., Koksharov S.A. Chemistry and technology of biocatalyzed nanoengineering of linen textile materials. *Russ. J. Gen. Chem.* 2012. V. 82. N 13. P. 2279-2293. DOI: 10.1134/S1070363212130154.
12. Кривенько А.П., Василькова Н.О., Никулин А.В., Сорокин В.В. Методология «зеленой» химии в синтезе замещенных 2-аминопиран (пиридин)-3-карбонитрилов. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология*. 2022. Т. 65. Вып. 9. С. 13-19. DOI: 10.6060/ivkkt.20226509.6526. Krivenko A.P., Vasilkova N.O., Nikulin A.V., Sorokin V.V. Methodology of «green» chemistry in the synthesis of substituted 2-aminopyranes (pyridine)-3-carbonitrile. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V. 65. N 9. P. 13-19 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20226509.6526.
13. Филатова А.В., Джурабаев Д.Т., Азимова Л.Б., Турсаев А.С. Технология выделения полисахаридов из оболочек плодов каштана конского (Aesculus hippocastanum L.) и изучение его химического состава. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология*. 2022. Т. 65. Вып. 7. С. 88-93. DOI: 10.6060/ivkkt.20226507.6605. Filatova A.V., Dzhurabaev J.T., Azimova L.B., Turaev A.S. Technology of separation of polysaccharides from the shells of the fruits of chestnut horse (Aesculus hippocastanum L.) and the study of its chemical composition. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V. 65. N 7. P. 88-93 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20226507.6605.
14. Медведева И.В., Медведева О.М., Студенок А.Г., Студенок Г.А., Цейтлин Е.М. Новые композитные материалы и процессы для химических, физико-химических и биохимических технологий водоочистки. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология*. 2023. Т. 66. Вып. 1. С. 6-27. DOI: 10.6060/ivkkt.20236601.6538. Medvedeva I.V., Medvedeva O.M., Studenok A.G., Studenok G.A., Tseytlin E.M. New composite materials and processes for chemical, physicochemical and biochemical technologies of water purification. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 1. P. 6-27 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20236601.6538.
15. Boey J.Y., Baidurah S., Tay G.S. A review on the enhancement of composite's interface properties through biological treatment of natural fibre/lignocellulosic material. *Polym. Polym. Compos.* 2022. V. 30. P. 096739112211036. DOI: 10.1177/09673911221103600.
16. Akindoyo J.O., Pickering K., Mucalo M.R., Beg M.D., Hicks J. Mechanenzymatic production of natural fibre from harakeke (New Zealand flax) and its characterization for potential use in composites for building and construction applications. *Ind. Crops Prod.* 2024. V. 214. P. 118507. DOI: 10.1016/j.indcrop.2024.118507.
17. Лакина Н.В., Долуда В.Ю., Сульман Э.М., Шкилева И.П., Бурматова О.С. Изучение способа переработки целлюлозного и лигнинсодержащего сырья с применением целлюлозолитических ферментов. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология*. 2018. Т. 61. Вып. 1. С. 78-83. DOI: 10.6060/tcct.20186101.5454. Laskina N.V., Doluda V.Yu., Sulman E.M., Shkileva I.P., Burmatova O.S. Studying the method of processing cellulose and lignin-containing raw materials using cellulolytic enzymes. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2018. V. 61. N 1. P. 78-83 (in Russian). DOI: 10.6060/tcct.20186101.5454.
18. Koksharov S., Aleeva S., Lepilova O. Nanostructural biochemical modification of flax fiber in the processes of its preparation for spinning. *Autex Res. J.* 2015. V. 15. N 3. P. 215-225. DOI: 10.1515/aut-2015-0003.
19. Lepilova O., Spigno G., Aleeva S., Koksharov S. Study of the ability of reducing saccharides to chemically transform lignin. *Eurasian Chem.-Technol. J.* 2017. V. 19. N 1. P. 31-40. DOI: 10.18321/ectj500.
20. Feng L., Li G., Yan Y., Hou W., Zhang Y., Tang Y. Direct conversion of C6 sugars to methyl glycerate and glycolate in methanol. *RSC Adv.* 2018. V. 8. P. 30163-30170. DOI: 10.1039/C8RA05612A.
21. Prome F.S., Hossain F., Rana S., Islam M., Ferdous M. Different chemical treatments of natural fiber composites and their impact on water absorption behavior and mechanical strength. *Hybrid Adv.* 2025. V. 8. N 1. P. 100379. DOI: 10.1016/j.hybadv.2025.100379.
22. Terekhov I.V., Chistyakov E.M. Binders used for the manufacturing of composite materials by liquid composite molding. *Polymers*. 2022. V. 14. N 1. P. 87. DOI: 10.3390/polym14010087.
23. Kornilova N., Bikbulatova A., Koksharov S., Aleeva S., Radchenko O., Nikiforova E. Multi-functional polymer

- coatings of fusible interlinings for sewing products. *Coatings*. 2021. V. 11. N 6. P. 616. DOI: 10.3390/coatings11060616.
24. **Koksharov S.A., Bikbulatova A.A., Kornilova N.L., Aleeva S.V., Lepilova O.V., Nikiforova E.N.** Justification of an approach to cellulases application in enzymatic softening of linen fabrics and clothing. *Text. Res. J.* 2022. V. 92. N 21-22. P. 4208-4229. DOI: 10.1177/00405175221101018.
 25. **Manian A., Cordin M., Pham T.** Extraction of cellulose fibers from flax and hemp: a review. *Cellulose*. 2021. V. 28. N 13. P. 8275-8294. DOI: 10.1007/s10570-021-04051-x.
 26. **Солодушенкова Т.С., Корнилова Н.Л., Кокшаров С.А., Радченко О.В.** Влияние полимерных компонентов льняного волокна на жесткость тканого полотна. *Изв. вузов. Технол. текстил. промышл.* 2022. № 4. С. 128-135. DOI: 10.47367/0021-3497_2022_4_128. **Solodushenkova T.S., Kornilova N.L., Koksharov S.A., Radchenko O.V.** Influence of linen fiber polymeric components on the rigidity of woven fabric. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Tekhnol. Tekstil. Promyshl.* 2022. V. 400. N 4. P. 128-135 (in Russian). DOI: 10.47367/0021-3497_2022_4_128.
 27. **Алеева С.В., Шипова С.Е., Шаммут Ю.А., Корнилова Н.Л., Кокшаров С.А.** Изучение превращений полиуретановых иономеров в процессе биомягчения материалов льняной одежды. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2025. Т. 68. Вып. 7. С. 125-137. DOI: 10.6060/ivkkt.20256808.7205. **Aleeva S.V., Shipova S.E., Shammut Yu.A., Kornilova N.L., Koksharov S.A.** Study of polyurethane ionomers transformations in the bio-softening of materials for linen clothing. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2025. V. 68. N 7. P. 125-137 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20256807.7205.
 28. **Paulsson M., Parkäs J.** Review: Light-induced yellowing of lignocellulosic pulps – Mechanisms and preventive methods. *BioRes.* 2012. V. 7. N 4. P. 5995-6040. DOI: 10.15376/biores.7.4.5995-6040.
 29. **Панов Ю.Т., Ермолаева Е.В., Чижова Л.А.** Влияние наполнителей на свойства однокомпонентных герметиков на основе силилированных полиуретанов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2023. Т. 66. Вып. 9. С. 110-115. DOI: 10.6060/ivkkt.20236609.6804. **Panov Yu.T., Ermolaeva E.V., Chizhova L.A.** Effect of fillers on the characteristics of single-component sealants based on silylated polyurethanes. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 9. P. 110-115 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20236609.6804.
 30. **Бакирова И.Н., Минеева Т.А.** Синтез термопластичного полиуретана с использованием в качестве удлинителя цепи ароматического диола и разработка на его основе клеевых композиций. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2024. Т. 67. Вып. 11. С. 106-113. DOI: 10.6060/ivkkt.20246711.7040.
 - Bakirova I.N., Mineeva T.A.** Synthesis of thermoplastic polyurethane using aromatic diols as a chain extender and development of adhesive compositions based on it. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2024. V. 67. N 11. P. 106-113 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20246711.7040.
 31. **Чан И.Д.Ч., Зенитова Л.А., Хоанг Т.Д., До Т.Х., Ву Т.К.** Тепловые характеристики полимерных композиционных материалов пенополиуретан-хитин. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2023. Т. 66. Вып. 6. С. 111-122. DOI: 10.6060/ivkkt.20236606.6719. **Tran Y.D.T., Zenitova L.A., Hoang T.D., Do T.H., Cuong V.T.** Thermal characterizations of polymer composite materials polyurethane foam-chitin. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 6. P. 111-122 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20236606.6719.
 32. **Бакирова И.Н., Минеева Т.А.** Влияние структуры удлинителя цепи и размера жесткого блока на структуру и свойства сложноэфирных уретановых термоэластопластов конструкционного назначения. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2025. Т. 68. Вып. 6. С. 117-125. DOI: 10.6060/ivkkt.20256806.7192. **Bakirova I.N., Mineeva T.A.** Influence of chain extender structure and rigid block size on structure and properties of ester urethane thermoplastic elastomers for constructional purposes. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2025. V. 68. N 6. P. 117-125 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20256806.7192.
 33. **Кокшаров С.А.** О применении метода динамического светового рассеяния для оценки размера наночастиц в бикомпонентном гидрозоле. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2015. Т. 58. Вып. 1. С. 33-36. **Koksharov S.A.** On the application of the dynamic light scattering method to estimate the size of nanoparticles in a bicomponent hydrosol. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2015. V. 58. N 1. P. 33-36 (in Russian).
 34. **Koksharov S.A., Aleeva S.V., Lepilova O.V., Kalinin E.N., Kornilova N.L.** How to transform lignin into a useful component of flax fiber for composite materials. *Ind. Crops Prod.* 2023. V. 192. P. 116088. DOI: 10.1016/j.indcrop.2022.116088.
 35. **Алеева С.В., Радченко О.В., Кокшаров С.А., Солодушенкова Т.С., Зобнина Е.В.** Применение ферментативного мягчения в производстве льняных изделий платьево-блузочного ассортимента. *Изв. вузов. Технол. текст. промышл.* 2023. № 5. С. 155-163. DOI: 10.47367/0021-3497_2023_5_155. **Aleeva S.V., Radchenko O.V., Koksharov S.A., Solodushenkova T.S., Zobnina E.V.** The use of enzymatic softening in the production of linen dresses and blouses. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Tekhnol. Tekstil. Promyshl.* 2023. V. 407. N 5. P. 155-163 (in Russian). DOI: 10.47367/0021-3497_2023_5_155.

Поступила в редакцию 11.06.2025

Принята к опубликованию 15.10.2025

Received 11.06.2025

Accepted 15.10.2025